

Diamagnetische Suszeptibilität von
Polyäthylen und Paraffinen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Orapin Phaovibul
aus Bangkok

1971

Diamagnetische Suszeptibilität von
Polyäthylen und Paraffinen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Diplom-Physiker
Orapin Phaovibul
aus Bangkok

1. Gutachter: Prof.Dr. R. Hosemann
2. Gutachter: Prof.Dr. R. Honerjäger



Tag der mündlichen Prüfung: 7.6.1971

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	4
2. Experimentelle Methoden	5
2.1 Magnetische Waage	5
2.2 Magnetische Kernresonanz	7
2.2.1 Die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne	7
2.2.2 Die Resonanzabsorptionsbedingungen	8
2.2.3 Die Kernrelaxationszeiten	11
2.2.4 Der Einfluß der Molekularbewegung auf die Relaxationszeit	16
2.2.5 NMR-Spektrum von Polyäthylen	18
2.2.6 Das Varian V-4200 B-Breitlinien- Spektrometer	21
2.3 Röntgenographische Aufnahmemethode	22
3. Präparatherstellung	23
3.1 Aus der Schmelze kristallisiertes Polyäthylen	23
3.2 Aus der Lösung kristallisiertes Polyäthylen	23
3.3 Der Probenbehälter	24
3.4 Probenvorbereitungen	27
4. Ergebnisse	28
5. Diskussion der Ergebnisse	39
6. Zusammenfassung	43
7. Literaturverzeichnis	44

1. Einleitung

=====

In erster Näherung erhält man die numerischen Werte für die diamagnetische Suszeptibilität organischer Moleküle durch Summierung der einzelnen Werte für jede Atomart. Sind jedoch die Atome nicht in gleicher Weise gebunden, sei es an verschiedenen Molekülen oder innerhalb ein und desselben Moleküls, ist ihr Betrag zur gesamten molaren Suszeptibilität unterschiedlich. Auf dieser Grundlage gelang es Pascal [29], auf empirischem Wege die magnetischen Konstanten für Atome in verschiedenen Bindungsverhältnissen zu bestimmen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diamagnetischen Untersuchungen an Polyäthylen und Paraffin. Polyäthylen ist ein makromolekularer Stoff, der teils amorph, teils kristallin ist. Während die Paraffine völlig kristallin sind. Ziel dieser Arbeit war es, die Abhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität χ von der Struktur dieser Stoffe zu untersuchen und zu prüfen, ob eine früher gefundener Zusammenhang zwischen χ und der Struktur [28,30] bestätigt werden und quantitativ fundiert werden kann. Zur Charakterisierung der Struktur der Proben wurden NMR-Messungen und röntgenographische Messungen herangezogen.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Magnetische Waage

Für die Messung der magnetischen Suszeptibilität benutzt man die sogenannte magnetische Waage. Man betrachtet die Kraftwirkung im magnetischen Feld. Die Kraft $\vec{K}$, die ein inhomogenes Feld auf einen Körper mit dem Moment $\vec{M}$ im Vakuum ausübt, ist

$$\vec{K} = (\vec{M} \text{ grad}) \vec{H} \quad (1)$$

Für einen kleinen Probekörper homogener Suszeptibilität χ mit dem Volumen dv gilt, da die Beziehung $dM = \chi \cdot \vec{H} \cdot dv$ besteht, folgende Differentialgleichung:

$$d\vec{K} = \chi (\vec{H} \text{ grad}) \vec{H} dv \quad (2)$$

Die Meßmethoden, denen die Gleichung (2) zugrunde liegt, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Wählt man den Probekörper so klein, daß der Ausdruck $(\vec{H} \text{ grad}) \vec{H}$ über seinen Bereich als konstant angesehen werden kann, so kann man die Differentialgleichung über das Volumen integrieren und erhält $\vec{K} = v \chi (\vec{H} \text{ grad}) \vec{H}$. Dies ist die Grundgleichung für die Messung mit der Curie-Cheneveau-Waage [1]. In der Gouy-Waage [2] benutzt man größere Probekörper, für die $(\vec{H} \text{ grad}) \vec{H}$ nicht mehr als konstant betrachtet werden kann. Man benutzt die integrierte Gleichung

$$\vec{K} = \chi \int (\vec{H} \text{ grad}) \vec{H} dv \quad (3)$$

Liegen die magnetischen Pole auf der y-Achse bei $+y_0$ und $-y_0$, so ist aus Symmetriegründen $H_x(-y) = -H_x(y)$ und $H_y(-y) = H_y(y)$. Integriert man (3) über y, so verbleibt im Wesentlichen nur $H_y \frac{\partial H_x}{\partial y} dv$. Die Kraft K_x wird mit der Drehwaage bestimmt. Wegen $\text{rot } \vec{H} = 0$ folgt dann aus (3) für den Ausschlag ϑ

$$\vartheta \sim \int H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} dv$$

χ bezogen auf 1 g: $\chi = \frac{\vartheta}{Q}$ (Q = Dichte = Masse/Volume)

Damit folgt

$$\vartheta \sim \chi \int H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} dv$$

Für das leere Röhrchen gilt: $\vartheta_R \sim (m_R \chi_R) H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$

Für Röhrchen+bekannte Substanz: $\vartheta_{R+b} \sim (m_R \chi_R + m_b \chi_b) H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$

Für Röhrchen+unbek. Substanz: $\vartheta_{R+u} \sim (m_R \chi_R + m_u \chi_u) H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$

$$\text{daraus folgt } \frac{\vartheta_{R+b} - \vartheta_R}{\vartheta_{R+u} - \vartheta_R} = \frac{\chi_b m_b}{\chi_u m_u}$$

$$\chi_u = \chi_b \frac{m_b}{m_u} \frac{\vartheta_{R+u} - \vartheta_R}{\vartheta_{R+b} - \vartheta_R} \quad (4)$$

Man mißt normalerweise nicht in Vakuum, sondern in Luft. Die Volumen-Suszeptibilität der Luft ist sehr klein, sie beträgt bei 20°C und 760 mm Druck $+0,0294 \cdot 10^{-6}$. Die Luft-Korrektur bei Pulverpräparaten für etwa $1/3$ Volumen Luft (Maximalwert) in einem Meßröhrchen ($\sim 0,70 \text{ cm}^3$) beträgt nur $0,012 \cdot 10^{-6}$ (χ auf die Masseneinheit bezogen).

2.2 Magnetische Kernresonanz

Die magnetische Kernresonanz ist eine Absorptionsspektroskopie, bei der ein äußeres Strahlungsfeld vom Kern absorbiert wird und Übergänge des magnetischen Kernmomentes zwischen zwei Zeemanniveaus induziert, ohne daß dabei der Kern in einen angeregten Zustand übergeht.

2.2.1 Die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne

Im allgemeinen haben Atomkerne einen Drehimpuls und besitzen damit ein magnetisches Moment. Wenn wir über „Kernspin“, I sprechen meinen wir den größten meßbaren Wert der Komponente des Drehimpulses (in Einheiten von $\hbar$) in einer bestimmten Richtung. Das kann z.B. die Richtung eines äußeren magnetischen Feldes sein, allgemein wählt man für diese Richtung die Z-Achse.

Der Erwartungswert des Drehimpulses ist

$$P = \hbar \left[I (I+1) \right]^{1/2} \quad (5)$$

Die Komponente in Z-Richtung kann $2I+1$ verschiedene Werte haben $m_I = I, (I-1), \dots, -(I-1), -I$.

Der Erwartungswert des magnetischen Moments μ ist

$$\mu = g(e/2M_p c) P \quad (6)$$

wobei M_p die Protonmasse ist und g der Kern-g-Faktor.

Die maximale Komponente von $\vec{\mu}$ in Richtung $\vec{H}$ ist

$$(\mu_z)_{\max} = g (e/2 M_p c) \hbar I = g \mu_n I$$

wobei $\mu_n = 5,049 \cdot 10^{-24} \text{ erg.Gauß}^{-1}$ das sogenannte Kernmagneton ist.

In einem äußeren Feld $\vec{H}$ wird das magnetische Moment $\vec{\mu}$ mit der Frequenz

$$\vec{\omega}_L = -g (e/2 M_p c) \vec{H} \quad (7)$$

präzedieren. Das Minuszeichen bedeutet, daß $\vec{\omega}_L$ die entgegengesetzte Richtung von $\vec{H}$ hat.

2.2.2 Die Resonanzabsorptionsbedingungen

Übergänge zwischen Niveaus sind erlaubt, wenn $m_I = \pm 1$ gilt (Auswahlregel) d.h. nur zwischen zwei benachbarten Energieniveaus. Die Resonanz kann nur dann in einem magnetischen Wechselfeld (Frequenz ω) beobachtet werden, wenn gilt

$$\hbar \omega = g \mu_n H = g (e/2 M_p c) \hbar H \quad (8)$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) ersieht man, daß die Absorptionfrequenz gleich der Larmor-Frequenz ist. Bei einer Feldstärke von 10^4 Gauß liegt die Kernresonanzfrequenz $\omega_L/2\pi$ in dem Radiofrequenzbereich zwischen 1 und 50 MHz. Die Resonanz dieses Typs wurde

zuerst von Purcell et al [6,7] und gleichzeitig unabhängig von Bloch et al [5,4,3] beobachtet.

Der Versuch wird ausgeführt bei Anwendung eines statischen magnetischen Feldes H_c in Z-Richtung und einem Hf-Feld in Richtung senkrecht zu H_c . Resonanzabsorption der Hf-Energie vom Spinsystem wird beobachtet, wenn die Bedingung (8) erfüllt ist. Abb. 1 zeigt die

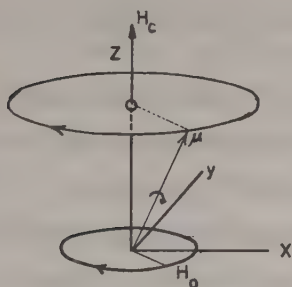


Abb. 1 Präzession des magnetischen Kernmomentes im Feld H_c

Anordnung. Für Atomkerne mit Spin $I = \frac{1}{2}$ werden die Energieniveaus in je zwei Niveaus aufgespalten. Gleichzeitig präzediert der Dipol mit der Larmor-Frequenz um H_c . Wenn Absorption beobachtet wird, hat ein Übergang zwischen unterem und oberem Niveau stattgefunden. Das Hf-Feld

klappt die Dipol-Einstellung von parallel zu antiparallel und umgekehrt um. Dies ist möglich bei Verwendung eines Wechselfeldes senkrecht zu H_c :

$$H_x = 2H_0 \cos \omega t ; H_y = H_z = 0 \quad (9)$$

Für unsere Zwecke ist es bequem dieses Wechselfeld

als Summe von zwei rotierenden Feldern zu betrachten, die mit gleicher Geschwindigkeit, aber entgegengesetztem Umlaufsinn rotieren.

$$\begin{aligned} \text{Rechtsdrehung: } H_x &= H_0 \cos \omega t; H_y = H_0 \sin \omega t; H_z = 0 \\ \text{Linksdrehung: } H_x &= H_0 \cos \omega t; H_y = -H_0 \sin \omega t; H_z = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Wenn $\omega = \omega_L$ ist, hat eine von diesen rotierenden Komponenten denselben Drehsinn wie der um die Z-Achse präzedierende Dipol. Die gegenläufige Komponente hat auf den Dipol keinen Einfluß und kann vernachlässigt werden. Dadurch wird die Dipoleinstellung um das konstante Drehmoment gekippt [7]. Die Umklappwahrscheinlichkeit ist für die Einstellung von paralleler zu antiparalleler Richtung und umgekehrt gleich groß. Damit man die Absorption der Hf-Energie des Spinsystems beobachten kann, muß die Besetzungsdichte des unteren Niveau größer sein als die des oberen. Im Gleichgewichtszustand ist dies wirklich der Fall. Nach dem Boltzmannschen Satz verhalten sich die Besetzungszahlen für parallele und antiparallele Spineinstellung für $I = \frac{1}{2}$ wie

$$\frac{N_p}{N_a} = \exp \left(g \mu_n H / kT \right) \approx 1 + g \mu_n H / kT$$

und der relative Überschuß im unteren Energieniveau

beträgt

$$\frac{N_p - N_a}{N_a} \approx g \mu_n H / kT \quad (11)$$

Die beiden Energieniveaus sind also fast gleich stark besetzt. Für ein freies Proton ist z.B. $g = 5,58$.

Bei Zimmertemperatur und einem Magnetfeld $H=10^4$ Gauß folgt dann z.B.

$$N_p / N_a \approx 1 + 7 \cdot 10^{-6}$$

2.2.3 Die Kernrelaxationszeiten

Wir betrachten eine Probe unter der Beeinflussung von einem konstanten magnetischen Feld H_0 in Z-Richtung und von einem rotierenden Feld $2 H_0 \cos \omega t$ mit kleiner Amplitude in X-Richtung. Da wir im letzte Abschnitt schon geschildert haben, daß nur die Komponente, die denselben Drehsinn wie der um die Z-Achse präzedierende Dipol hat, berücksichtigt wird, so ist

$$H_x = H_0 \cos \omega t; H_y = -H_0 \sin \omega t; H_z = H_0; \quad H_0 \ll H_c$$

Die zeitliche Änderung des Drehimpulses eines Systems ist gleich dem Drehmoment, das an dem System angreift. Das Drehmoment auf ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld $\vec{H}$ ist $[\vec{\mu} \times \vec{H}]$. Man erhält daraus die Kreiselgleichung

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu} \times \vec{H}] \quad (12)$$

wobei $\gamma = g (e / 2M_p c)$ ist.

Die Kernmagnetisierung $\vec{M}$ ist definiert als die über alle Kerne in der Volumeneinheit erstreckte Summe $\sum \mu_i$. Ist nur ein einziges Isotop wesentlich, braucht man auch nur einen einzigen Wert von γ zu berücksichtigen und man erhält

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}] \quad (13)$$

Außer dem äußeren Magnetfeld $\vec{H}$, das die Magnetisierung beeinflusst, sind noch zwei Wechselwirkungen zu berücksichtigen:

1. Spin-Gitter Wechselwirkung
2. Spin-Spin Wechselwirkung

Wir nehmen an, daß die Magnetisierung M_c längs der Z-Achse gerichtet ist, wenn das System in thermischen Gleichgewicht ist, und nur dem konstanten Feld H_c ausgesetzt ist. Wenn dieses Feld plötzlich ausgeschaltet wird, nähert sich die Magnetisierung allmählich Null. Analog ist es auch, wenn das Feld eingeschaltet wird: ein gewisses Zeitintervall wird gebraucht, um den Wert M_c zu erreichen. In diesem Zeitintervall klappt ein Teil der Dipole von der Anti-parallel- zur Parallelstellung (relativ zum Feld) um. Dieser Prozeß verändert die Energie des Spinsystems, d.h. dieses Zeitintervall wird durch den Wärmekontakt

zwischen System und Gitter bestimmt. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung in Z-Richtung ist also dann

$$\frac{dM_z}{dt} = (M_c - M_z) / T_1 \quad (14)$$

In der üblichen Bezeichnung ist T_1 die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit.

Unter Berücksichtigung von (14) wird die Z-Komponente der Bewegungsgleichung (13)

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}]_z + (M_c - M_z) / T_1 \quad (15a)$$

dabei ist $(M_c - M_z) / T_1$ ein zusätzliches Glied in der Bewegungsgleichung, das solche Wechselwirkungen beschreibt, die nicht schon im Magnetfeld $\vec{H}$ enthalten sind. Das bedeutet, $\vec{M}$ wird neben seiner Präzession um das Magnetfeld gleichzeitig dem Gleichgewichtswert $\vec{M}_c$ zustreben.

Bei der Relaxation von M_x oder M_y braucht keine Energie aus dem Spinsystem herauszufließen. Für zwei benachbarte identische Dipole i und j bewirkt j ein mit Larmor-Frequenz rotierendes Feld auf i, weil die beiden um das Feld H_c präzedieren. Der Übergang kann aber nur passieren, wenn i und j ihre Orientierung simultan umkehren (Spin-Austausch), und dadurch wird

die Lebensdauer jedes Niveaus begrenzt. Die charakteristische Zeit T_2 wird von Bloch [4] als Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet. Die Bewegungsgleichungen müssen etwas abgeändert werden, damit auch diese Spin-Spin-Relaxation erfaßt wird:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \vec{H} \right]_x - M_x / T_2 ; \quad (15b)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \vec{H} \right]_y - M_y / T_2 . \quad (15c)$$

T_2 bezeichnet man als Spin-Spin-Relaxationszeit oder transversale Relaxationszeit.

Je nach den lokalen Bedingungen sind die beiden Zeiten manchmal fast gleich, manchmal ist aber auch $T_1 \gg T_2$.

Das Gleichungssystem (15) bezeichnet man als die Blochschen Gleichungen. Sie sind in x, y und z nicht symmetrisch, da das System infolge des statischen Magnetfelds längs der Z-Achse eine Vorzugsrichtung erhält. Im Experiment wird gewöhnlich in X- oder Y-Richtung ein magnetisches Hf-Feld angelegt. Die Lösungen der Blochschen Gleichungen sind [4] :

$$M_z = \chi_c H_c \frac{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_o^2 T_1 T_2} \quad (16)$$

$$M_x = \frac{1}{2} \chi_c \omega_L T_2 \frac{(\omega_L - \omega) T_2 (2H_o \cos \omega t) + 2H_o \sin \omega t}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_o^2 T_1 T_2} \quad (17)$$

wobei χ_c die statische Suszeptibilität ist, die man nach den Curieschen Gesetz bekommt.

Schreibt man (17) in der Form

$$M_x(t) = \chi'(2H_0 \cos \omega t) + \chi''(2H_0 \sin \omega t) \quad (18)$$

so erhält man für die sogenannten dynamischen (oder Hochfrequenz-) Suszeptibilitäten χ' und χ'' die Ausdrücke:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_c \omega_L T_2 \frac{(\omega_L - \omega) T_2}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2} \quad (19)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_c \omega_L T_2 \frac{1}{1 + (\omega_L - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_0^2 T_1 T_2} \quad (20)$$

Falls $\gamma^2 H_0^2 T_1 T_2 \ll 1$ ist, wird $M_z = \chi_c H_c$, d.h. gleich dem statischen Gleichgewichtswert. Dies bedeutet, die Spin-Gitter-Relaxation ist genügend schnell, um die Boltzmann-Verteilung der Besetzungszahl in verschiedenen Energieniveaus zu erhalten. Für diesen Fall werden die Halbwertsbreiten der Absorptionslinien durch die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bestimmt.

Falls $\gamma^2 H_0^2 T_1 T_2 \gg 1$ ist, gilt $M_z < \chi_c H_c$. In diesem Fall wird die pro Zeiteinheit und pro Volumeneinheit vom Kernspinsystem absorbierte Energie unabhängig vom Hf-Feld. Man bezeichnet ^{dies} als Sättigung des Spinsystems. Die Absorptionslinien werden sehr schwach und sehr breit.

2.2.4 Der Einfluß der Molekularbewegung auf die Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 schwankt in diamagnetischen Proben etwa zwischen 10^{-3} und 10^4 Sekunden. Der Mechanismus der Energieübertragung vom Spinsystem hat seine Ursache in der Brownschen Molekularbewegung. Durch die rasche regellose Bewegung der magnetischen Momente werden statistische Schwankungen des magnetischen Feldes am Ort eines herausgegriffenen Kerns erzeugt. Die Fourier-Komponente dieses magnetischen Rauschens mit der Larmor-Frequenz ω_L kann Umklappvorgänge und damit Energieübertragung auf das Gittersystem bewirken. Ist die Molekularbewegung langsam, so treten keine Schwingungen hoher Frequenz auf, und die Fourier-Komponente mit ω_L ist klein. Bei sehr starker Molekularbewegung andererseits verteilt sich das Frequenzspektrum des magnetischen Rauschens über einen sehr großen Frequenzbereich, und die Amplituden aller Frequenzen, auch die der Frequenz ω_L , können nur klein sein. Für mittlere Molekülgeschwindigkeiten hat die Fourier-Komponente ω_L ein Maximum. Unter diesen Bedingungen ist die Energieübertragung vom Spinsystem auf das Gittersystem besonders begünstigt, und T_1 ist klein. Für die Schwankungen des magnetischen Feldes errechnet man eine typische Korrelationszeit

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3 / 3kT \quad (21)$$

wobei η die Viskosität des Materials ist, τ_c beträgt für Wasser bei 25°C etwa 10^{-11} sec. Die Relaxationszeit T_1 hängt von τ_c und der Resonanzfrequenz ω_L über folgende Gleichung ab:

$$\frac{1}{T_1} = \text{const.} \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + 4 \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (22)$$

Die Konstante kann theoretisch errechnet werden, oder experimentell aus der Bedingung für ein minimales T_1 erhalten werden,

$$(\omega_L \tau_c)_{T_{1\min}} = 1/\sqrt{2} \quad (23)$$

Die Spin-Spin-Relaxationszeit hängt auch von τ_c ab wie in Abb. 2 gezeigt. Wir betrachten einen Festkörper bei einer niedrigen Temperatur. τ_c ist groß, weil Umklappvorgänge sehr gering ist. Die Spin-Spin-Relaxationszeit hat also einen kleinen begrenzten Wert (10^{-6} sec.). Wenn die Temperatur erhöht wird, bleibt T_2 und damit auch die Linienbreite konstant, bis τ_c den Wert T_2 erreicht hat. Erhöht man die Temperatur weiter, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit geringer. Denn dann sind die Atome sehr nahe benachbart für einen Zeitraum τ_c , der klein ist im Vergleich zur Lebensdauer des Spinzustandes

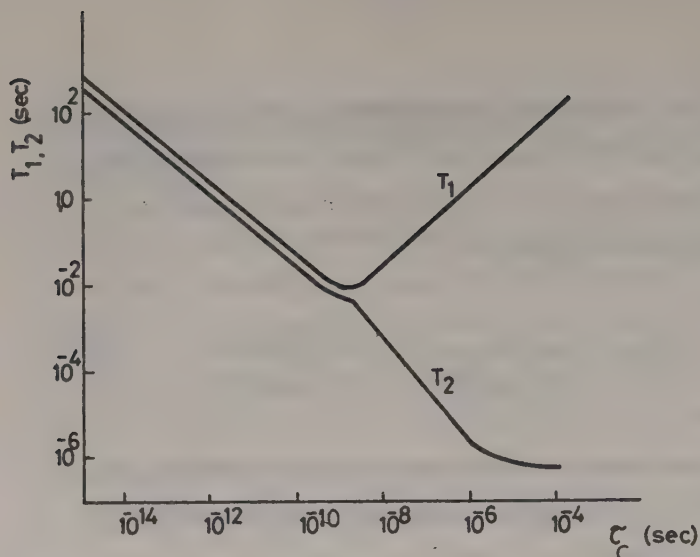


Abb. 2 Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 als Funktion der Korrelationszeit τ_c (nach N. Blombergen [7])

2.2.5 NMR-Spektrum von Polyäthylen

Das NMR-Spektrum von Polyäthylen zeigt eine breite und zwei schmalere Absorptionslinien. Die schmale Linie rührt dabei her von Protonen in nichtkristallinen Bereichen, in denen die Molekülgruppen eine relativ große Beweglichkeit aufweisen. Die breite Komponente stammt hauptsächlich von den kristallinen Bereichen. Außerdem ist noch die mittlere Komponente zu berücksichtigen, die von den Protonen in Kettenteilen mit behinderter Rotation stammt, z.B. in Korngrenzen oder in der Umgebung von Fehlstellen. Es wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen, um die Struktur und die Molekularbewegungsmechanismen von Polyäthylen

beschreiben zu können. Eine Messung von Mc. Crum [13] an Polyäthylen zeigt zwei Arten von Bewegungen: um -100°C (γ -Prozeß) und eine andere zwischen 50°C und dem Schmelzpunkt (α -Prozeß).

Der Hochtemperatur-Prozeß (oder α -Prozeß) in Polyäthylen ist noch nicht eindeutig erklärt. Man nimmt verschiedene Molekularbewegungen an:

1. „Flip-flop“, nach Fröhlich [14], besteht aus einem Rotationsprung von 180° eines Moleküls um seine Achse und einem simultanen Übergang längs dieser Achse um eine CH_2 -Gruppe. Die neue Lage des Moleküls entspricht einer neuen Gleichgewichtslage im Kristallgitter. Die Moleküle vollführen thermisch angeregte Sprünge zwischen diesen zwei Lagen.

2. Inkohärente Drehschwingungen der Ketten um ihre Gleichgewichtslagen im Kristallgitter werden von Okano [15] als Basis für eine Theorie des α -Prozesses vorgeschlagen.

3. Kristallfehlordnungs-Modell von Pechhold et al [16,17] bestehend aus neuorientierten Kinkketten (Kink-Modell).

Der Tief-Temperatur γ -Prozeß entspricht einer Segmentbewegung in nichtkristallinen Bereichen. Die folgenden molekularen Modelle für den γ -Prozeß werden betrachtet:

1. Leerstellen mit angelagerten Kettenenden [18] .

Es handelt sich hier um einen Kristalldefekt.

2. „Crankshaft“ - Mechanismus [18] , bezieht sich auf amorphe Bereiche.

3. Kink-Modell [16,17] .

Olf und Peterlin [18,19,20] haben Polyäthylen und Paraffin in einem großen Temperatur-Bereich (-196°C bis 130°C) und außerdem noch in Abhängigkeit von der Orientierung im magnetischen Feld mit der NMR-Methode untersucht um diese vorgeschlagenen Modelle zu prüfen. Sie stellen fest, daß für den α -Prozeß die Flip-flop-Bewegung gut anzupassen ist. In einer Reihe von Arbeiten von E.W. Fischer [10] und A. Peterlin [9,19,11] über Polyäthylen-Einkristalle wird eine Form von Sandwichmodell diskutiert. Danach besteht eine Lamelle eines „Einkristalls“ aus einem Kristallinen Inneren und zwei „amorphen“ Oberflächenschichten, die aus Faltungen und Kettenenden bestehen. Es gibt noch ein Dreiphasenmodell des Polyäthylens nach J.D. Hoffmann [21] . Zwischen dem Kristallinen und amorphen Bereich liegt eine Grenzschicht, in der die Dichte kontinuierlich abfällt.

Das Spektrum von festen Hochpolymeren besitzt durch Überlagerung verschieden breiter Komponenten eine

komplizierte Struktur, weil bei einer bestimmten Temperatur im allgemeinen sowohl unbewegliche als auch bewegliche Protonen vorhanden sind. Das NMR-Spektrum gestattet also, Aussagen über die Beweglichkeit der Polyäthylenkettensegmente zu machen. Diese Beweglichkeit hängt natürlich ebenfalls von der Struktur ab, gestattet aber unter Umständen weitergehende Aussagen als z.B. die Röntgenstreuung. An Paraffinen, die völlig kristallin sind, beobachtet man z.B. ausser der breiten eine schmale Komponente im NMR-Spektrum, herrührend von sehr beweglichen Protonen. Dies zeigt, dass eine Zuordnung der verschieden breiten Komponenten im NMR-Spektrum zur Struktur wie kristallin oder amorph nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann, aber trotzdem wertvolle Information liefert.

2.2.6 Das Varian V-4200 B-Breitlinien-Spektrometer

Die NMR-Messungen wurden mit einem Breitlinien-Spektrometer Modell Varian V 4200 B bei einer Frequenz von 60 MHz und mit einer Feldstärke von ungefähr 14 KG durchgeführt. Die Modulationsamplituden lagen zwischen 0,5 - 1 G (nur bei dem verzweigten Polyäthylen, aus der Lösung kristallisierte Probe, war sie 0,03 G), die Meßtemperatur 25°C.

2.3 Röntgenographische Aufnahmemethode

Der Orientierung der Ketten im Kristall wurde aus dem Weitwinkeldiagramm bestimmt [23] . Für die Kristallitgrößenbestimmung diente eine Guinier-Kammer nach Hofmann und Jagodzinski von AEG [24] . Die Halbwertsbreiten der Linien wurde vermessen [25] .

Kammerstellung: assymetrische 45° -Subtraktionsstellung.

Strahlung: $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, 40 KV , 20 mA.

3. Präparatherstellung

Es wurden Proben des linearen und hochverzweigten Polyäthylens aus der Schmelze und aus der Lösung kristallisiert.

3.1 Aus der Schmelze kristallisiertes Polyäthylen

Die Probe wurde aus Bulk-Material hergestellt.

Dies geschah folgendermaßen: Das Material wurde in ein Glasröhrchen eingefüllt und unter Vakuum geschmolzen (Temperatur $\sim 150^{\circ}\text{C}$). Wenn die Schmelze homogen ist, läßt man sie unter Vakuum abkühlen. Dabei kristallisiert die Probe aus.

3.2 Aus der Lösung kristallisiertes Polyäthylen

Es wurde aus schmelzkristallisiertem linearem bzw. hochverzweigtem Polyäthylen eine 0,05 % ige Lösung in heißem Xylol ($\sim 135^{\circ}\text{C}$) hergestellt und durch stetiges Rühren über ungefähr 2 Stunden homogenisiert. Dann läßt man die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen. (Abkühlungsrate $\sim 75^{\circ}\text{C/h}$). Nach 48 Stunden wurden die Einkristalle abfiltriert. Um das Lösungsmittel auszuwaschen, läßt man die abfiltrierten Kristalle 1 Tage lang in Azeton liegen. Danach trocknet man sie im Exsikator. Nach dieser Methode bekommt man eine Probe, die so aussieht wie ein weißes Blatt. Die Größe richtet sich nach der Größe des Filter-

papiers an der Fritte. Die Dicke kann beliebig sein je nach Menge des Ansatzes. Das Präparat wird mit einem Lochstanzer aus Messing in Scheibchen zerteilt, die genau in den Probebehälter passen. Die Probe besteht also aus vielen aufeinander liegenden Lamellen, die sehr dicht gepackt sind. Wir nennen diese Präparatart "Einkristalle I".

Um unorientierte Präparate herzustellen, braucht man eine pulverige Form der Einkristalle. Dazu behandelten wir die Lösung vor dem Filtrieren in folgender Weise. Die überflüssige Xylollösung wurde mit Filterstäbchen abgesaugt. Dann bekam man am Grund der Kristallisationsapparatur, eine Breimenge von Kriställchen (in wenig Xylollösung). Dann goss man Azeton in die Glasapparatur, um das Xylol auszuwaschen. Nun wurde die oben liegende Lösung wieder abgesaugt (die Lösung besteht aus Azeton + Xylol). Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Dann blieb zuletzt das Kristallpulver in Azeton. Das überflüssige Azeton wurde herausgesaugt. Gießt man diese Mischung in Wasser, schweben die Kriställchen an der Oberfläche. Es wird abfiltriert und getrocknet (2 Wochen lang im Exsikkator). Man bekommt eine weiße flockige Substanz, die aus kleinen flockigen Teilchen besteht. Wir nennen dies "Einkristalle II".

3.3 Der Probenbehälter.

Die Suszeptibilität einer Flüssigkeit wie auch diejenige von Pulvern und Gasen läßt sich nur nach Einbringen der Substanz in ein Röhrchen untersuchen. Da die Suszeptibilität des Polyäthylens etwa $-0,7 \cdot 10^{-6}$ beträgt, sollte man einen Behälter möglichst kleiner Suszeptibilität benutzen. Der Behälter muß völlig frei von ferromagnetischen Stoffen sein.

Glas eignet sich gut dafür. Es läßt sich einfach bearbeiten. Es ist säurefest, wasserdicht und sehr stabil. Es gibt aber einen sehr großen Ausschlag und dadurch erhöht sich die Ungenauigkeit, da $\vartheta_{R+b} - \vartheta_R$ klein wird. Durch Versuchsmessungen mit verschiedenen Materialien wurde das bisjetzt am besten geeignete Material ausgewählt, dessen χ -Wert bzw. ϑ_R klein ist. In Tabelle I sind die Ausschläge für die Behälter aus verschiedenem Material aufgeführt. Die kleinsten Ausschläge bei gleichem Probavolumen geben Behälter aus Hobelspänen von Holz. Da ihre Form ebenso wie die von Mullbinden (mit Uhu bestrichen) aber nicht zylindersymmetrisch ist, lieferten Gelatinekapseln die besten Resultate. Der Handelsname ist "Capsulae Gelatinosae" von G. Pohl-Boskamp Hohenlockstedt, Holstein. Die verwendete Kapsel hat den Durchmesser von 6,7 mm, Länge 20 mm. Wichtig ist ferner, daß der Behälter mit einem sehr feinen Nylon-Faden ($\sim 30\mu$) zwischen die Polschuhe des Magneten aufgehängt ist. Dies ist sehr wesentlich, weil die ziemlich leichten Proben sonst wegen des zu dicken Fadens nicht in definierter Stellung hängen.

Tabelle I: Die Ausschläge für die Behälter aus
verschiedenem Material

Material	Ausschlag (Einheit)
Glas (dünn)	4,85
Mullbinde mit Uhu bestrichen	1,60
Holz	1,94
Holz (dünn)	1,05
Papier	2,43
Teflon	4,92
Kupfer	nicht meßbar, unrein
Gelatine kapseln	1,53

Jedes Meßröhrchen kann mit $\sim 0,04$ g Substanz (Lupolen
6011H Einkristalle) gefüllt werden. Der Ausschlag
der Substanz (pur) beträgt $\sim 1,4$ Einheiten.

3.4 Probenvorbereitungen

Die Messung pulverförmiger Festkörper in der Gouy-Waage erfordert eine sorgfältige Vorbereitung, da die Inhomogenität der Packungsdichte eine beträchtliche Fehlerquelle darstellen kann. Eine relativ einfache Methode zur Erzielung einer möglichst gradientenfreien Packungsdichte besteht darin, daß man immer nur auf einige Millimeter Substanzhöhe einfüllt und die möglichst feinpulvrige Substanz feststampft, bzw. in der Ultrazentrifuge festdrückt. Substanz, die mit einer Kugelmühle gemahlen wurde, kann man nicht verwenden wegen der ferromagnetischen Verunreinigungen. Man kann höchstens mit Glasscheibe (Deckglas für Objektträger) oder Lochstanzer fein schneiden. Doch darf dieser nicht aus ferromagnetischem Material bestehen (siehe oben). Magnetische Untersuchungen sind unabdingbar mit der Anwendung sorgfältiger Reinigungsverfahren und Reinigungskontrollen verknüpft. Bei diamagnetischen Strukturuntersuchungen an Flüssigkeiten wird meistens nicht durch die Genauigkeit der magnetischen Meßmethode die Fehlergrenze limitiert, sondern durch die Reinheit der Substanz. Hier kommt weiterhin erschwerend dazu, daß die äußere Form und die Packungsdichte der zu untersuchenden Substanz nicht genau reproduzierbar ist.

4. Ergebnisse

=====

Tabelle II zeigt die Suszeptibilität χ von linearem (Lupolen 6011H) und verzweigtem (Lupolen 1810H ($30\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$)) Polyäthylen unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen kristallisiert, im festen Zustand. Die diamagnetische Suszeptibilität des Polyäthylens im festen Zustand hängt weder vom Verzweigungsgrad noch von den Kristallisationsbedingungen des Materials ab. Lupolen 6011H (Einkristalle I und Einkristalle II) zeigen zunächst stark verschiedene χ -Werte zwischen $-0,59 \cdot 10^{-6}$ und $-0,76 \cdot 10^{-6}$, trotz der gleichen Kristallitgröße ($\sim 300 \text{ \AA}$ senkrecht zur Kettenrichtung), die durch Röntgen-Weitwinkel-Messungen abgeschätzt wurden. Diese 2 Proben wurden dann bei verschiedenen Feldstärken untersucht (mit der Gouy Waage), um die Reinheit der Substanzen feststellen zu können. Die Suszeptibilitäten $\chi(H \rightarrow \infty)$ sind für beide Proben $-0,78 \cdot 10^{-6}$. Die Einkristalle I sind offenbar wesentlich mehr verunreinigt als die Einkristalle II. Für Lupolen 6011H wurde (mit der Gouy Waage) bei 150° C in geschmolzenem Zustand die Suszeptibilität gemessen. Der $\chi(H \rightarrow \infty)$ -Wert für die Schmelze des linearen Polyäthylens beträgt $-0,93 \cdot 10^{-6}$. Die Meßgenauigkeit lag in diesem Fall bei 4-5%, bedingt durch die Unsicherheit bei der Extrapolation auf $\frac{1}{H} = 0$. Für Proben ohne para- oder ferromagnetische Verunreinigungen liegt die Genauigkeit für beide Waagen bei 2-3%, bedingt durch die Unproduzierbarkeit der Packung (Näheres Tabelle VII).

Tabelle II: Verschiedene Messungen der χ -Werte an PÄ

Lup 6011H Eink II	Lup 1810H Eink II	Schmelzkr. Lup 6011H	Schmelzkr. Lup 1810H
-0,75.10 ⁻⁶ -0,77.10 ⁻⁶ ⁽¹⁾ -0,77.10 ⁻⁶ ⁽²⁾ -0,74.10 ⁻⁶	-0,77.10 ⁻⁶ -0,76.10 ⁻⁶ -0,77.10 ⁻⁶ -0,77.10 ⁻⁶	-0,78.10 ⁻⁶ -0,78.10 ⁻⁶ -0,78.10 ⁻⁶ -0,82.10 ⁻⁶ -0,79.10 ⁻⁶	-0,78.10 ⁻⁶ -0,81.10 ⁻⁶ ⁽³⁾ -0,78.10 ⁻⁶ ⁽³⁾
$\bar{\chi}$ -0,76.10 ⁻⁶ ±0,013	-0,77.10 ⁻⁶ ±0,003	-0,79.10 ⁻⁶ ±0,012	-0,79.10 ⁻⁶ ±0,013

(1) und (2) zusammengepreßt (zwischen Glasplatten) und ausgestochen.

(3) Eichsubstanz NaCl (-0,518.10⁻⁶ Tabellenwert), sonst Eichsubstanz Maleinsäureanhydrid (-0,365.10⁻⁶ Tabellenwert)

$\bar{\chi}$ = Mittelwert der Messungen

Tabelle III: NMR-Messungen des Polyäthylens

Substanz	Linienbreite [G]			Anteil d. sch- male Kom- ponente	Dichte [g.cm ⁻³]	- χ .10 ⁶
	breite	mittl.	schm.			
Lup6011H Eink II	14,36	-	0,83	21 %	-	0,76
Lup1810H Eink II	14,61	-	0,35	76 %	-	0,77
Lup6011H Schm.	14,33	2,26	-	35 %	0,961	0,79
Lup1810H Schm.	14,51	2,19	-	37 %	0,922	0,79

Eink. = Einkristalle , Schm. = Schmelzkristallisiertes PÄ

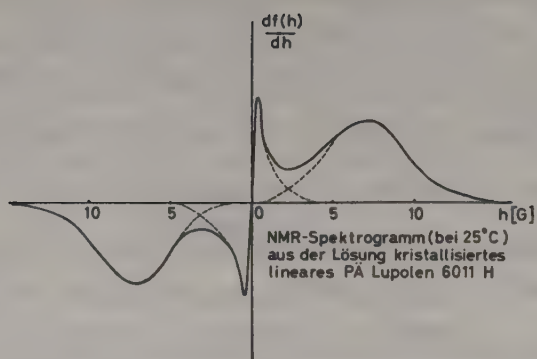


Abb. 3a

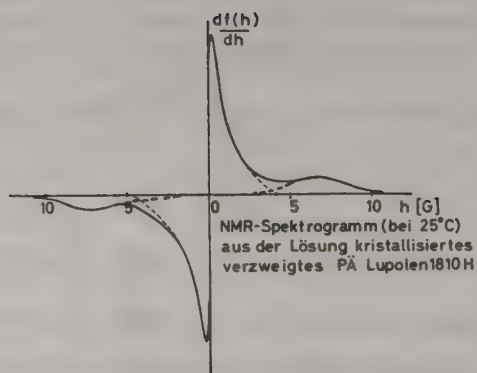


Abb. 3b

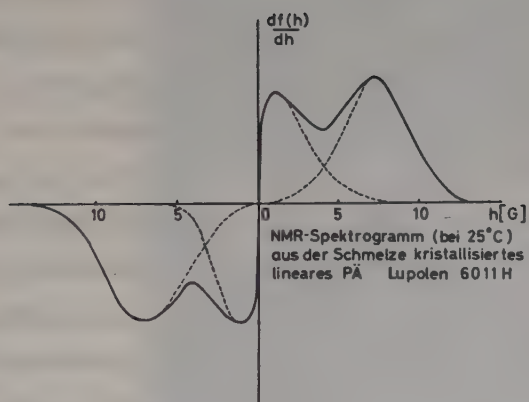


Abb. 3c

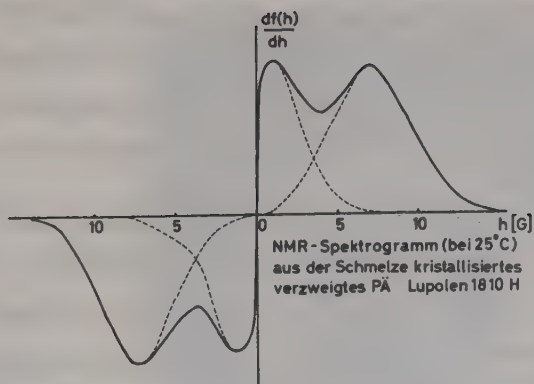


Abb. 3d

Die NMR-Spektrogramme von aus Lösung kristallisiertem und schmelzkristallisiertem linearem und verzweigtem Polyäthylen werden in Abb. 3 gezeigt. Das Spektrometer liefert die erste Ableitung $\frac{df(h)}{dh}$ der Absorptionskurve. $h = H - H_0$ ist die Magnetfelddifferenz zum Spektrenzentrum. Die Linienbreiten der breiten und schmalen bzw. mittleren Komponente wurden bestimmt und in Tabelle III zusammengestellt. Der prozentuale Anteil der schmalen Komponente wird in Spalte 5 aufgeführt. Die Werte in der 6. und 7. Spalte sind die gemessenen χ -Werte bzw. die Dichte des Materials. Die Kristallitgrößen der untersuchten Polyäthylen-Proben sind in Tabelle IV angegeben.

In Tabelle V sind die Werte für 2 Paraffine (Cosane $C_{20}H_{42}$ und Dotriacontane $C_{32}H_{66}$) enthalten. Die Messungen wurden durchgeführt für zwei Proben, die möglichst verschieden in der Orientierung sind. Die Orientierung der Ketten wurde aus dem Weitwinkeldiagramm bestimmt (Abb. 4). Die Ergebnisse zeigen keinen Orientierungs-Effekt.

Paraffine verschiedener Kettenlänge wurden durch NMR untersucht, die Ergebnisse werden in Tabelle VI gezeigt. Die Proben sind Tetracosane $C_{24}H_{50}$, Dotriacontane $C_{32}H_{66}$, Hexatriacontane $C_{36}H_{74}$ und Tetratetracontane $C_{44}H_{90}$. Die Messungen sollen beweisen, daß die schmale Komponente im NMR-Spektrogramm wahrscheinlich von den Kettenenden, die

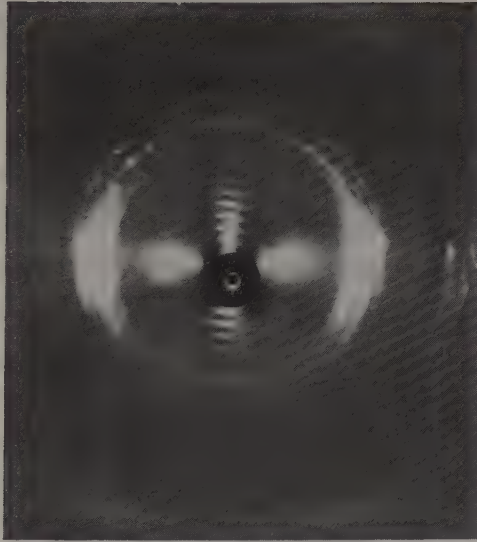


Abb. 4a Orientiertes Dotriacontane $C_{32}H_{66}$

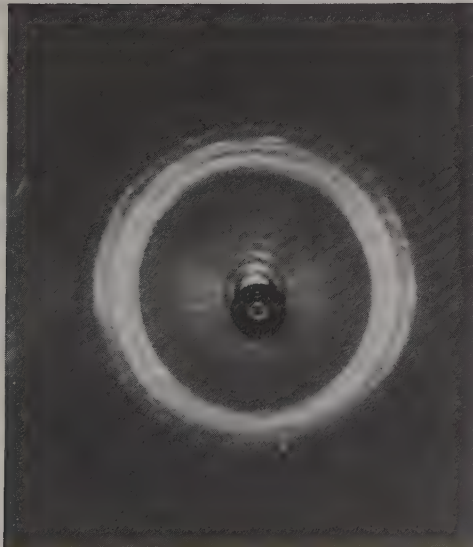


Abb. 4b Unorientiertes Dotriacontane $C_{32}H_{66}$

Tabelle IV: Kristallitgrößen von untersuchtem Polyäthylen

Substanz	$D_{100} [\text{\AA}]$	$D_{010} [\text{\AA}]$	$D_{001} [\text{\AA}]$
Lupolen6011H Eink I	300	300	120
Lupolen6011H Eink II	300	250	120
Lupolen1810H Eink II	150	150	80
Lupolen6011H Schm	~300	~500	~150
Lupolen1810H Schm	100	250	100

Tabelle V: χ -Werte als Funktion der Orientierung

Substanz	$-\chi \cdot 10^6$	
	orientiert	unorientiert
$C_{20}H_{42}$	$0,78 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
	$0,78 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
	$0,78 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
$C_{32}H_{66}$	$0,79 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$
	$0,79 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
	$0,79 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$

Tabelle VI: NMR- und χ -Messungen der Paraffine

Substanz	Linienbreite [G]		Anteil d. schmalen Kompon.	Bewegl. Anteil Zahl pro Kettenend	$-\chi \cdot 10^6$
	breite	schmale			
$C_{24}H_{50}$	10,59	0,72	15 %	1,8	$0,76 \pm 0,01$
$C_{32}H_{66}$	16,60	0,66	14 %	2,2	$0,78 \pm 0,01$
$C_{36}H_{74}$	15,86	0,66	11 %	2,0	$0,80 \pm 0,02$
$C_{44}H_{90}$	15,65	0,85	10 %	2,2	$0,78 \pm 0,01$

an der Oberfläche der Kristall-Lamellen liegen, erzeugt wird. Paraffine sind völlig kristallin; es wird aber außer der breiten noch eine schmale Komponente in NMR-Spektrum gefunden, die von sehr beweglichen Protonen herrührt. Wie auch an Messungen von Paraffinen verschiedener Kettenlänge gezeigt werden konnte, ist der Anteil dieser beweglichen Protonen proportional dem Anteil der Protonen in den Endgruppen der Paraffine, die wegen ihre Lage an der Kristalloberfläche in ihrer Bewegung nicht so stark durch das Kristallgitter behindert werden. Nimmt man an, daß jeweil etwa die letzten vier Monomere der Kettenenden die schmale Komponente erzeugen, so kann man dadurch den experimentell gefundenen Anteil quantitativ erklären. In Spalte 6 der Tabelle VI sind die gemessenen χ -Werte, die mit der Curie-Waage gemessen wurden, aufgeführt.

Tabelle VII zeigt den Einfluß der Packungsdichte auf χ . Das Gewicht der Substanzen in Gramm dient, bei gleichem Probenvolumen, als Maß für die Packungsdichte. Es ist kein systematischer Einfluß der Packungsdichte festzustellen, der Fehler liegt nach wie vor bei 2-3%, bedingt durch die Unreproduzierbarkeit der Packung.

Tabelle VIII zeigt eine Reihe von χ -Messungen an Maleinsäureanhydrid. Jede dieser Messungen entspricht einer Reihe von 5 beobachteten Maxima auf der Skala der Curie-Cheneveau-Waage. Der Mittelwert aus 10 Messungen ist $-0,38 \cdot 10^{-6}$. Der Tabellenwert für Maleinsäureanhydrid ist $-0,365 \cdot 10^{-6}$. Der mittlere

Tabelle VII: Einfluß der Packungsdichte auf χ
 Das Gewicht der Substanzen in Gramm dient,
 bei gleichem Probenvolumen, als Maß für die
 Packungsdichte. (Einkristalle II)

Gewicht Gramm	$-\chi \cdot 10^6$	Bemerkung
0,0255	$0,77 \pm 0,01$	} mit Zentrifuge
0,0261	$0,78 \pm 0,01$	
0,0257	$0,77 \pm 0,01$	
0,0512	$0,71 \pm 0,02$	
0,0517	$0,74 \pm 0,01$	
0,1476	$0,74 \pm 0,01$	
0,1456	$0,73 \pm 0,01$	
Mittelwert = $0,75 \pm 0,02$		

Tabelle VIII: χ -Messungen an Maleinsäureanhydrid
 (NaCl als Eichsubstanz). Nach jeder
 Messung frisch eingefüllt.

$$-\chi \cdot 10^6$$

$0,38 \pm 0,01$
$0,38 \pm 0,01$
$0,38 \pm 0,01$
$0,38 \pm 0,01$
$0,37 \pm 0,01$
$0,37 \pm 0,01$
$0,39 \pm 0,01$
$0,40 \pm 0,01$
$0,39 \pm 0,01$
$0,40 \pm 0,01$

$$\chi_{\text{Mittelwert}} = (-0,38 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$$

Tabelle IX: χ -Messung an Lupolen 6011H (Einkristalle II)
 (Füllung unverändert)

$$-\chi \cdot 10^6$$

$0,766 \pm 0,001$
$0,765 \pm 0,000$
$0,765 \pm 0,000$
$0,766 \pm 0,001$
$0,764 \pm 0,001$

$$\chi_{\text{Mittelwert}} = (-0,765 \pm 0,001) \cdot 10^{-6}$$

Fehler des Mittelwert ist $\pm 0,01$ (2,5 %). Diese Meßreihe zeigt, daß schon allein durch den Einfüllvorgang in das Meßröhrchen ein Fehler von 2,5 % in die Messung kommt. Die Abweichung vom Tabellenwert mag auf Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Jeder experimentelle χ -Wert in allen Tabellen entspricht einer Reihe von 5 beobachteten Maxima auf der Skala der Curie-Waage. Die Ablesefehler $\Delta\theta_R$, $\Delta\theta_{R+u}$ und $\Delta\theta_{R+b}$ für die Winkelmessung betragen 0,01 Einheiten. Der Fehler Δm_u und Δm_b der Massenbestimmung beträgt 0,03 mg. Für den Literaturwert ist bei H.Auer [26] ein $\Delta\chi_b = 0,05 \cdot 10^{-6}$ angegeben. Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes der Fehler aus Gleichung (4) kann man den Fehler errechnen. Der Fehler beträgt 2-3%.

Die diamagnetische Suszeptibilität ist sehr von der Herstellung, Reinigung und Behandlung der Probe abhängig. Man mißt verschiedene χ -Werte von einer Substanz, wenn nur ein geringer Anteil von fremder Substanz beigemischt ist. Es ist noch zu beachten, daß alle Proben in der gleichen Höhe und möglichst in der Mitte des Luftspaltes zwischen den Polschuhen hängen. Die Substanz enthält auch manchmal durch die Bearbeitung (zerstückeln oder ausstechen) paramagnetische Radikale. Diese sind aber nach einiger Zeit (~ 1 Woche) wieder rekombiniert. Eine ferromagnetische Verunreinigung kann man dadurch erkennen, daß die Suszeptibilität

der Probe feldstärkeabhängig ist. Mit Hilfe der Feldstärkeabhängigkeit kann man den Fehler, der sich durch ferromagnetische Anteile ergibt, in gewissen Grenzen korrigieren. Man trägt die gemessenen Suszeptibilitätswerte gegen H^{-1} auf und verlängert die meist geraden Linien bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse, extrapoliert also auf die Feldstärke $H = \infty$.

In Tabelle IX sind schließlich noch Meßergebnisse in der Curie-Waage mit dem selben Präparat wiedergegeben, um die Fehlergröße der Meßapparatur darzustellen. Das Präparat wurde zwischen jeder Messung wieder herausgenommen und wahlweise auch um seine Längsachse um 180° gedreht. Auf diese Weise wurde der Einfluß der Abweichung von der Zylindersymmetrie geprüft. Die in 3.3 beschriebenen, zuletzt benutzten Probebehälter "Capsulae Gelatinosae" in Verbindung mit den 30 μ dicken Aufhängefäden aus Nylon garantieren eine solche Reproduzierbarkeit der geometrischen Verhältnisse, daß der in Tabelle IX ersichtliche Gesamtfehler der Apparatur von 0,2% erreichbar war.

5. Diskussion der Ergebnisse

=====

Die Messwerte der diamagnetischen Suszeptibilität hängen sehr stark von der Reinheit der Substanz und auch von der Herstellung und Behandlung der Probe ab. Die Messungen in dieser Arbeit zeigen keine Abhängigkeit von χ mit dem Verzweigungsgrad in Polyäthylen. Es zeigen sich auch keine unterschiedlichen Werte, wenn man die Substanzen, die unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen hergestellt wurden, untersucht. Kurz gesagt: man mißt praktisch χ nur um $-0,78 \cdot 10^{-6}$ für Polyäthylen im festen Zustand. Lineares und verzweigtes Polyäthylen ($30\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$), aus Lösung kristallisiert und aus der Schmelze kristallisiert, wurden parallel sowohl mit dem NMR-Spektrometer als auch röntgenographisch untersucht. Die NMR-Messungen (Bild 3 und Tabelle III) zeigen eindeutig einen gewissen Unterschied zwischen den vier untersuchten Proben. Der bewegliche Anteil, d.h. die schmale Komponente, die als Parameter dafür angesehen wird, ist im Fall des verzweigten Polyäthylen 76% und 21% im Fall des linearen Polyäthylen bei Einkristallen. Für schmelzkristallisierte Proben sind in diesen zwei Substanzen ungefähr gleiche Anteile der beweglichen Komponente ($\sim 35\%$) enthalten. Die Kristallitgrößen des linearen und verzweigten Polyäthylen (Tabelle IV) unterscheiden sich ebenfalls merklich voneinander. Man beobachtet trotzdem gleiche χ -Werte innerhalb der Fehlergrenzen. Der Diamagnetismus der festen Substanz

ist aber kleiner als der der flüssigen, d.h. die Suszeptibilität in Hochpolymeren ist auch vom Aggregatzustand abhängig wie auch in organischen Substanzen [31]. Dieser Effekt kann durch eine Deformation der Elektronenhülle anschaulich gedeutet werden. Der Unterschied zwischen festen und flüssigen Aggregaten wird im wesentlichen auf einen verschiedenen Konformationstyp der Moleküle zurückzuführen sein. Und zwar bewirken die zweifellos vorhandenen Dipolkräfte der Nachbarn Verzerrungen der Elektronenbahnen der Molekel und beeinflussen so wieder den Diamagnetismus. Hier muß man nun aber noch die Annahme machen, daß für den Konformationstyp des festen Zustandes diese Dipolwechselwirkungen bedeutend größer sind als für die Flüssigkeit. Es ist auch berechtigt dies anzunehmen, da im festen Zustand die Dichte größer ist und damit der mittlere Atom - Atom - Abstand kleiner.

Die Suszeptibilität wurde wegen der zuerst auftretenden unterschiedlichen χ -Werte von Einkristallen I und Einkristallen II in Hinblick auf Orientierungs-Effekte untersucht. $C_{20}H_{42}$ und $C_{32}H_{66}$ wurden als Versuchssubstanz genommen, weil kein entsprechend gut orientierbares Polyäthylen zur Verfügung steht. Paraffine wurden vorsichtig schüppchenweise gepackt. Man bekommt dadurch eine gut orientierte Probe. Die zweite Probe der gleichen Substanz wird angefertigt, indem

man Pulver in möglichst schlechter Orientierung packt. Von beiden Proben wurde durch Röntgen-Weitwinkel-Aufnahmen die Orientierung bestimmt. Die gemessenen χ -Werte für $C_{20}H_{42}$ und $C_{32}H_{66}$ liegen bei $-0,78 \cdot 10^{-6}$ und sind gleich. Ob die Probe orientiert oder unorientiert ist, kann durch die χ -Werte nicht bestimmt werden. Nach der Theorie des Diamagnetismus [32] sollte man in erster Näherung einen Orientierungs-Effekt in Paraffinen auf Grund der Anisotropie der Beiträge der C-C - und C-H - Bindungen finden. Dies aber nur unter der Voraussetzung, daß die C-C - Bindungen auf einer Geraden liegen. Paraffine sind aber Zigzagketten-Molekel mit einem Winkel zwischen den C-C - Bindungen, der nur wenig von 90° abweicht, und dadurch wird der Effekt weitgehend kompensiert.

Die experimentellen χ -Werte sind in Abb. 5 gegen den Logarithmus der Bausteinzahl n aufgetragen. Die Kurven I und II entsprechen dem flüssigen und festen Zustand. Die χ -Werte für $n < 20$ (in Kurve I) stammen aus Messungen von Angus, Llewellyn und Scott [33]. Die Suszeptibilität von Polyäthylen schließt einfach an die Extrapolation aus den χ -Werte von Paraffinen in beiden Zuständen an. Die von Balta, Hosemann und Wilke [28] gefundenen Einflüsse der Struktur des Polyäthylens im festen Zustand auf χ konnten somit nicht bestätigt werden. Der Unterschied der χ -Werte zwischen festem und flüssigen Polyäthylen zeigt das

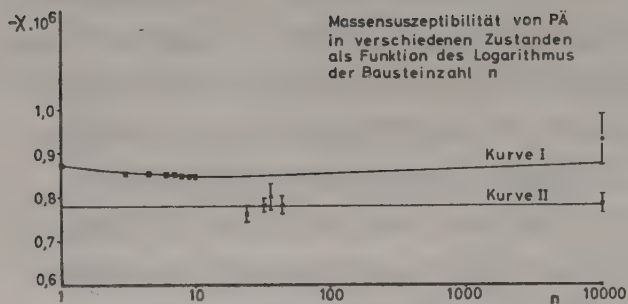


Abb. 5

Verhalten, das man aus der Extrapolation von den Paraffinen her erwarten sollte.

6. Zusammenfassung

=====

Die Suszeptibilitäten der Paraffine verschiedener Kettenlänge sowie von linearem und verzweigtem Polyäthylen wurden in dieser Arbeit untersucht. Für die untersuchten Polyäthylen Proben wurde auch durch Röntgen-Weitwinkel-Messungen die Kristallitgröße abgeschätzt. Das NMR-Spektrogramm liefert deutliche Unterschiede für die vier untersuchten Polyäthylene im festen Zustand. Es zeigt sich trotzdem kein Unterschied in den χ -Werten innerhalb der Meßfehler. Die Suszeptibilität erleidet aber einen Sprung beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand. Der Verzweigungsgrad jedoch ergibt keinen Unterschied in Diamagnetismus. Bei Paraffinen $C_{20}H_{42}$ und $C_{32}H_{66}$ wurde χ in Abhängigkeit von der Orientierung untersucht. Orientierungseffekte waren nicht zu finden.

Die Meßgenauigkeit lag bei 2-3% für die Messungen an der Curie-Cheneveau-Waage und bei 3-5% je nach der Unsicherheit der Extrapolationskurve, im Fall der Gouy-Waage. Es wurde bewiesen, daß dieser Fehler im wesentlichen durch die Packung der festen Substanz in den Probehältern bedingt ist. Bei Flüssigkeiten spielen derartige Fehler keine Rolle.

Literaturverzeichnis

- 1 C.Cheneveau:Phil.Mag. 20,357 (1910) The Magnetic Balance of MM.P.Curie und C.Cheneveau.
- 2 L.G.Gouy:Acad. Sci. Paris 109,935 (1889)
- 3 F.Bloch,W.W. Hansen and M.Packard:Phys.Rev. 70,474 (1946) The Nuclear Induction Experiment.
- 4 F.Bloch:Phys.Rev.70,460 (1946) Nuclear Induction.
- 5 F.Bloch,W.W.Hansen and M.E.Packard:Phys.Rev.69,127 (1946) Nuclear Induction.
- 6 E.M.Purcell,H.C.Torrey und R.V.Pound:Phys.Rev.69, 37(1946) Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid.
- 7 N.Blombergen,E.M.Purcell and R.V.Pound:Phys.Rev.73, 679 (1948) Relaxation Effect in Nuclear Magnetic Resonance Absorption.
- 8 K.Bergmann und K.Nawotki:Kolloid-Z.u.Z. Polymere 219,132(1967) Eine neue Interpretation der Breitlinien Kernresonanzspektren von linearem Polyäthylen.
- 9 H.G.Olf und A.Peterlin:Kolloid-Z.u.Z.Polymere 215, 97 (1967) NMR Study of Molekular Motion in Polyethylene.
- 10 E.W.Fischer und A.Peterlin:Makromol.Chemie 74,1 (1964) Kernresonanzmessungen zur Untersuchung der Kettenbeweglichkeit in Polyäthylen-Einkristallen.

- 11 A.Peterlin, F.Krasovec, E.Pirkmajer and I.Levstek:
Makromol.Chemie 37, 231 (1960) Dilatometric and
Nuclear Magnetic Resonance Studies of Polyethylene
with Different Branching and Crystallinity.
- 12 J.Loboda-Cackovic, R.Hosemann und W.Wilke: Kolloid-Z.
u.Z.Polymere 235, 1253 (1969) Kernresonanzuntersuchungen
an verstrecktem und getempertem linearem Polyäthylen.
- 13 N.G.Mc Crum, B.E.Read and G.Williams: Anelastic and
Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley,
New York London, 1967.
- 14 H.Fröhlich: Proc.Phys.Soc.(London) 54, 422 (1942)
Dielectric Loss in Paraffin-Wax Solutions.
- 15 K.Okano: Repts.Inst.Phys.Chem.Res.(Tokyo) 40, 273 (1964)
- 16 W.Pechhold and S.Blasenbrey: Kolloid-Z.u.Z.Polymere
216 217, 235 (1967) Kooperative Rotationsisomerie
in Polymeren.
- 17 W.Pechhold: Kolloid Z.u.Z. Polymere 228, 1 (1968)
Molekülbewegung in Polymeren I. Teil: Konzept einer
Festkörperphysik makromolekularer Stoffe.
- 18 H.G.Olf and A.Peterlin: J.Polymer Sci. A₂, 753 (1970)
NMR Study of Molecular Motion in Oriented Long-Chain
Alkanes. I. Theoretical Part.
- 19 H.G.Olf and A.Peterlin: J.Polymer Sci. A₂, 771 (1970)
NMR Study of Molecular Motion in Oriented Long-Chain
Alkanes. II. Oriented Mats of Polyethylene Single
Crystals

- 20 H.G.Olf and A.Peterlin: J.Polymer Sci. A₂,791 (1970)
NMR Study of Molecular Motion in Oriented Long-Chain
Alkanes. III. Oriented n-C₃₂H₆₆.
- 21 J.D.Hoffmann und J.I.Lauritzen:J.Res.Nat.B.Standard
65A,297 (1961)Crystallisation of Bulk Polymers With
Chain Folding:Theory of Growth of Lamellar Spherulites.
- 22 H.G.Killian,H.Linz,F.H.Müller und H.Ringsdorf:Kolloid-
Z.u.Z.Polymere202,108 (1965) Relaxation in partiell
kristalisierten Copolymeren des Äthylens.
- 23 F.J. Balta Calleja,R.Hosemann und W.Wilke:J.Polymer
Sci. C16,4329 (1969) Untersuchungen über die Beziehung
zwischen Langperiode und Kettenlänge in Polyäthylen-
oxyd-Kristallen.
- 24 E.G.Hofmann und H.Jagodzynski:Z.Metallkde.46,601(1955)
Eine neues hochauflösende Röntgenfeinstruktur-Anlage
mit verbessertem, fokussierendem Monokromator und
Feinfokusröhre.
- 25 R.Hosemann und W.Wilke:Makromol.Chemie 118,230 (1968)
Gitterstörungen in Polyäthylen.
- 26 H.Auer: Ann.Phys.18,593 (1933) Die absolute magnetische
Suszeptibilität des Wassers und ihre Temperatur-
abhängigkeit.
- 27 F.J. Balta Calleja: Faserforschung und Textiltechnik
125,575 (1964) Untersuchungen über die diamagnetische
Suszeptibilität der Polyäthylenoxide.

- 28 F.J. Balta Calleja, R.Hosemann und W.Wilke: Makromol. Chemie 92,25 (1966) Die Struktur von rekristallisiertem und verstrecktem Polyäthylen als Modell für lineare Hochpolymere.
- 29 P.Pascal: Ann.Chim.Phys. 19,5 (1910)
- 30 F.J. Balta, R.Hosemann and W.Wilke:Transac. of the Faraday Soc. 61,1912 (1965) Detection of inter-molecular effects in long-chain organic Compounds by magnetic susceptibility.
- 31 B. Cabrera und H.Fahlenbrach:Z.f. Physik 89,682 (1934) Über den Diamagnetismus organischer und Verbindungen in Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution.
- 32 W. Haberditzl: Magnetochemie Akademie-Verlag Berlin 1968.
- 33 Angus, Llewellyn and Scott: Transac. of the Faraday Soc. 55, 887 (1959). Magnetochemical Investigations Part 12. The diamagnetic susceptibilities of some paraffins.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann am Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft angefertigt. Herrn Prof. Hosemann möchte ich für sein großes Interesse an der Arbeit und für viele anregende Diskussion recht herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Priv. Doz. Dr. W. Wilke und meinen Arbeitskollegen danke ich für viele fruchtbare Diskussion und wertvolle Ratschläge. Dem Fritz-Haber-Institut, dem Institut für anorganische Chemie an der Freien Universität Berlin danke ich hiermit für das zeitweise Überlassen seinem NMR-Spektrometer und seiner Gouy-Waage.

Ferner bin ich dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit zu Dank verpflichtet.

L e b e n s l a u f

- 1941 wurde ich am 2. September als Tochter des kaufmännischen Angestellten Chuachai Rangsiman und seiner Frau Suchada in Bangkok, Thailand geboren.
- Nach vierjähriger Grundschulezeit besuchte ich die dortige Oberschule und im März
- 1959 durch Ablegen der Reifeprüfung zum Abschluß bringen. Im gleichen Jahr nahm ich das Studium der Physik an der Chulalongkorn Universität Bangkok, Thailand, auf, das ich
- 1964 mit dem Staatsexam, Bachelor of Science, beendete. Danach heiratete ich mit meinem Landsmann, Suraphong Phaovibul und setzte ich mein Studium in Berlin fort. Im Wintersemester
- 1964/65 nahm ich an der Technischen Universität Berlin das Studium der Physik auf und setzte dieses im April
- 1965 an der Freien Universität Berlin fort.
- 1966 begann ich meine Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Hosemann am Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft. Die Diplom-Hauptprüfung bestand ich im Juli
1968. Seit dieser Zeit arbeite ich bei Prof. Hosemann an meiner Dissertation.

Lebenslauf

- 1941 wurde ich am 2. September als Tochter der
Karlshofen Angewandten Maschinenbauingenieur
und seiner Frau Buchholz in Berlin, Prenzlauer
Gebiet, geboren.
- Nach vierjähriger Grundschulzeit besuchte ich
die örtliche Oberschule und im Jahre
1952 durch Ablegen der Halbschulprüfung zum Abschluss
bringen. Im gleichen Jahr nahm ich an der
Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Berlin, Fachrichtung Maschinenbau, teil. Am 1. April
1954 mit dem Staatsexamen, Bachelor of Science, promoviert.
Danach arbeitete ich als Ingenieurassistent.
Entsprechend Promotionsverfahren wurde ich zum Studium
in Berlin fort. Im Wintersemester
1954/55 nahm ich an der Technischen Universität Berlin
das Studium der Physik auf und wurde als
am April
1957 an der Technischen Universität Berlin fort.
1958 begann ich meine Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.
Hesse am Physikalischen Institut der Humboldt-Universität.
Beitrag zur Physik der Gase. Die Diplomarbeit wurde
am 1. Juli
1959. Seit dieser Zeit arbeite ich bei Prof. Hesse
an seiner Dissertation.

